Über die polarographische Bestimmung des Aluminiums

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität zu Hamburg

vorgelegt von

RUDOLF EVERS
aus Hamburg

Hamburg 1939

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität
auf Antrag von Herrn Professor Dr. Schlubach

Hamburg, den 17. Dezember 1938

Professor Dr. Raethjen
Dekan

Druck: Hansischer Gilden-Verlag, Hamburg 11, Admiralitätstraße 33/36

MEINEN ELTERN!

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Remy vom Juni 1937 bis November 1938 im Chemischen Staatsinstitut der Hansischen Universität ausgeführt.

Herrn Professor Dr. H. Remy sage ich für die Leitung und gütige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden ließ, meinen aufrichtigen Dank.

Die für die Arbeit benutzte polargraphische Einrichtung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt.

Hamburg, im November 1938.

Rudolf Evers.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I. Einleitung 7

II. Die Eichlösung 7

III. Die Grundlösung und die Ergänzungslösung 9

IV. Abhängigkeit der Wellenhöhe der Polarogramme von äußeren Bedingungen 10

V. Der Einfluß des p_H-Wertes der Lösung 15

VI. Die Eichkurve für Aluminium 15

VII. Aluminiumanalysen 21

VIII. Untersuchungen über Anwendbarkeit der polarographischen Aluminiumbestimmung bei steigenden p_H-Werten 27

IX. Zusammenfassung 32

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548123_0131

Durch Remy und Hövker[1] ist kürzlich festgestellt worden, daß die polarographische Methode sehr geeignet ist zur Bestimmung von Aluminium und Eisen in Tonen. Es ergab sich dabei, daß speziell die Bestimmung des Aluminiums auf polarographischem Wege bei außerordentlich großer Zeitersparnis gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung mit fast der gleichen Genauigkeit vorgenommen werden kann, wie sie im allgemeinen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung dieses Elements erreicht wird. Es lag der Gedanke nahe, zu versuchen, durch eine weitere Ausgestaltung des polarographischen Verfahrens die Genauigkeit der Bestimmung zu verbessern. Dies war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Es mag vorweg bemerkt werden, daß diese Aufgabe in solchem Umfange gelöst werden konnte, daß sich sagen läßt, daß unter Einhaltung der weiter unten angegebenen Versuchsbedingungen das Aluminium polarographisch nicht nur weitaus schneller als auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt werden kann, sondern daß dabei auch ohne Schwierigkeiten eine Genauigkeit von mindestens 0,05% sich erzielen läßt, das heißt eine Genauigkeit, die die der gewichtsanalytischen Methode sogar wesentlich übertrifft.

Die Eichlösung.

Zur Bestimmung des Aluminiumgehalts von Lösungen unbekannter Konzentration geht man am besten so vor, daß man zunächst eine Eichkurve aufnimmt, die die Abhängigkeit der polarographisch festgestellten Wellenhöhe vom Aluminiumgehalt wiedergibt. Hierfür wurde eine Eichlösung verwendet, die in folgender Weise hergestellt wurde:

35 g Aluminiumsulfat („zur Analyse") wurden in 100 ccm n/10 Schwefelsäure aufgelöst und dann so lange mit Wasser verdünnt, bis das p_H auf 2,60 gestiegen war. Das Volumen nach dem Verdünnen betrug etwas über 2 Liter.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration erfolgte unter Verwendung eines Hellige-Universalpotentiometers mit Wasserstoffelektrode und Kalomelelektrode als Vergleichselektrode.

In dem für die Herstellung der Lösung verwendeten Aluminiumsulfat ließen sich durch die üblichen analytischen Reaktionen keine Verunreinigungen nachweisen. Insbesondere war die Lösung vollkommen frei von Cl- und Fe-Ionen.

Der Aluminiumgehalt dieser Lösung ergab sich zu 71,42; 71,44; 71,38; im Mittel 71,41; $\pm$0,03 mg Al in 50 ccm.

---

[1] Dissertation G. Hövker: „Über die polarographische Bestimmung von Eisen und Aluminium in Tonen." Hamburg 1938.

Die Bestimmung des Aluminiumgehalts erfolgte durch Eindampfen und Glühen des Eindampfrückstandes. Das Glühen wurde nach einer von Remy bereits früher ausgearbeiteten, aber noch nicht veröffentlichten Methode unter Verwendung eines Quarzgefäßes der unten beschriebenen Konstruktion vorgenommen, wodurch eine Wasseraufnahme durch das Aluminiumoxyd auch dann verhindert wird, wenn dieses beim Glühen nicht vollkommen in die α-Modifikation (Korund) übergegangen ist. Im einzelnen wurde nach folgender Vorschrift verfahren:

Man dampft 50 ccm der Aluminiumsulfatlösung in einer kleinen Porzellanschale auf dem elektrischen Sandbad bis fast zur Trockne ein, bringt den Rest in einen gewogenen Porzellantiegel und dampft auf dem Sandbad weiter bis zur völligen Trockne ein. Der Tiegel gelangt jetzt in einen schon vorgewärmten elektrischen Ofen. Im Verlauf einer Viertelstunde steigt die Temperatur bis auf etwa 1150° C. Gleichzeitig erfolgt die Zersetzung des Aluminiumsulfats, deren Beendigung an dem Aufhören der Entwicklung weißer Dämpfe zu erkennen ist. Danach wird der Tiegel noch eine halbe Stunde auf 1150° C gehalten und dann in das in Abb. 1 dargestellte Quarzgefäß gesetzt. Dieses wird sofort geschlossen und im Exsikkator erkalten gelassen[2].

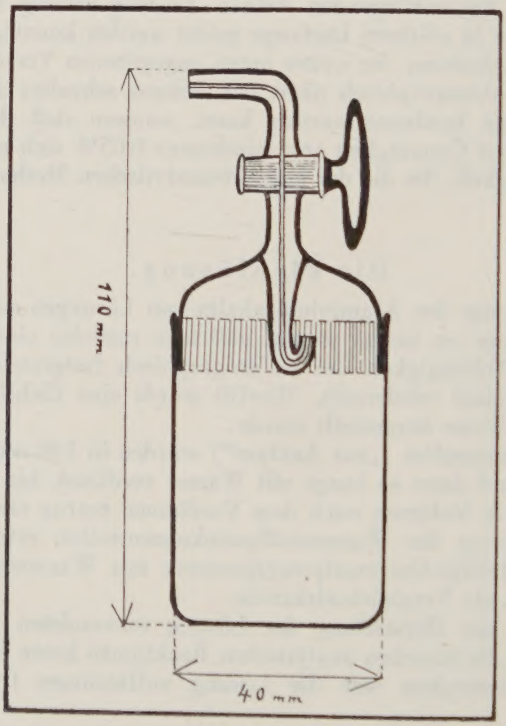

Abbildung 1
Quarzgefäß nach Remy

[2] Ursprünglich wurde so verfahren, daß auch das Quarzgefäß in einem anderen elektrischen Ofen vor dem Einsetzen des Tiegels geglüht wurde. Dies erwies sich jedoch als unnötig.

Vor dem Wägen wird der Hahn des Quarzgefäßes kurz geöffnet, um den Druckausgleich herzustellen. Nach Schließen des Hahnes wird im Quarzgefäß gewogen. Zur Prüfung auf Gewichtskonstanz wird noch 10 Min. vor starker Gebläseflamme mit verdecktem Tiegel geglüht. Darauf geschah die Wägung im Quarzgefäß wie zuvor. Bei dem zweiten Glühen wurde eine Gewichtsänderung niemals beobachtet. Es war also stets bereits bei dem ersten Glühen Gewichtskonstanz eingetreten. Das Quarzgefäß war, wie Abb. 1 zeigt, mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen, der eine Durchbohrung trug, deren Öffnungsrohr mittels eines Quarzhahnes verschließbar ist. Dieser Hahn ist erforderlich, um den beim Erkalten des Tiegels im Quarzgefäß auftretenden Unterdruck ausgleichen zu können, da andernfalls sich das Gefäß nach dem Erkalten nicht mehr öffnen läßt. Außerdem wird dadurch, daß man den Druckausgleich vor dem Wägen vornimmt, erreicht, daß immer die gleiche Menge Luft mitgewogen wird, was sonst nicht der Fall sein würde. Versuche, die ohne das Quarzgefäß angestellt wurden, zeigten immer deutliche Gewichtszunahmen beim Wägen an der Luft, ein Zeichen, daß trotz des starken Glühens noch keine restlose Umwandlung in Korund erreicht war.

Die Grundlösung und die Ergänzungslösung.

Bei der polarographischen Aluminiumbestimmung wurde so verfahren, daß eine mit Pipette abgemessene Menge Aluminiumsalzlösung zunächst durch Zugabe der erforderlichen Menge „Ergänzungslösung" auf 20 ccm verdünnt wurde. Darauf wurden 10 ccm destilliertes Wasser und 10 ccm „Grundlösung" zugefügt. Als Grundlösung wurde eine Lösung benutzt, die nach der von Hövker[3] angegebenen hergestellt war.

Zu 1800 ccm dest. Wasser werden gegeben:
200 ccm 10prozentige Tyloselösung,
100 g Natriumsulfat p.A.,
10 g Natriumsulfit p.A.

Für die Herstellung der Lösung wurde in Glaßgefäßen gelieferte, besonders reine Tylose verwendet. Speziell war dieselbe vollkommen eisenfrei. Auch andere anorganische Stoffe, die als Verunreinigungen in Betracht kommen konnten, wurden nicht aufgefunden.

Als Ergänzungslösung wurde eine Schwefelsäurelösung verwendet, die dadurch erhalten wurde, daß n/200 Schwefelsäurelösung so lange verdünnt wurde, bis ihr p_H auf 2,61 gebracht war, das heißt auf denselben p_H-Wert, den die zur Herstellung der Eichkurve benutzte Aluminiumsulfatlösung besaß. Hat man das Aluminium in einer beliebigen gegebenen Lösung zu bestimmen, so geht man am besten so vor, daß man die Lösung zunächst zur Trockne eindampft, den Rückstand mit der Ergänzungslösung aufnimmt, in einem Meßkolben mit Ergänzungslösung bis zur Marke auffüllt und dann in einer Probe der so erhaltenen Lösung das p_H bestimmt. Gewöhnlich hat dieses den gleichen Wert wie in der Ergänzungslösung. Ist dieses nicht der Fall, so bestimmt man die Menge Wasser oder Säure, die zugesetzt werden muß, um den p_H-Wert der Ergänzungslösung zu erreichen.

[3] A. a. O.

Abhängigkeit der Wellenhöhe der Polarogramme von äußeren Bedingungen.

Die quantitative Bestimmung von Metallen in Lösung mittels des Polarographen beruht auf Ausmessung der Wellenhöhen im Polarogramm. Die Wellenhöhe ist proportional der Stärke des Diffusionsstroms. Daraus ergibt sich, daß für exakte Bestimmungen die Bedingungen berücksichtigt werden müssen, die die Stärke des Diffusionsstromes beeinflussen müssen. Nach Eucken[4] ist die Stärke des Diffusionsstroms i durch die folgende Formel gegeben:

$$i = \frac{2c \times U \times R \times T \times F \times q}{n \times d} \times f(c')$$

Darin bedeutet i die Stromstärke, c die Konzentration des abgeschiedenen Ions, U Ionenbeweglichkeit, R Gaskonstante, T abs. Temperatur, F Faraday, q Kathodenoberfläche, n Wertigkeit, d Dichte der Diffusionsschicht und c' Konzentrationen der Fremdionen.

Die quantitative Aluminiumbestimmung beruht auf der Messung der Abhängigkeit der Stärke des Diffusionsstroms von der Konzentration der Aluminiumionen C_A. Daher müssen alle anderen Größen, die in die Formel eingehen, entweder konstant oder in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen bekannt sein.

Die Konstanz der Fremdionenkonzentration wird durch die beschriebene Grundlösung erreicht, indem zu jedem Analysenansatz gleiche Anzahl ccm davon zugegeben werden. Über die Ergebnisse der Messungen der Abhängigkeit von der Kathodenoberfläche O, beziehungsweise von der Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers, sowie über den Einfluß der Temperatur wird in den beiden folgenden Abschnitten berichtet.

Das für die Quecksilbertropfkapillare verwendete Quecksilber muß chemisch rein sein. Dies wird durch mehrmaliges Waschen mit verd. NaOH, verd. HNO_3 und intensives Ausschütteln mit dest. Wasser erreicht. Eine zweifache Destillation in der Hochvakuumpumpe beendet die Reinigung. Für die Verbindung von Tropfkapillare und Vorratsgefäß darf kein gewöhnlicher Gummischlauch zur Verwendung kommen. Das sich bildende Quecksilbersulfid verstopft nach einiger Zeit die feine Kapillare, wodurch die Tropfenfolge erheblich beeinflußt wird. Diese Störung läßt sich jedoch leicht durch Anwendung schwefelfreier, das heißt also nicht vulkanisierter Schläuche vermeiden.

Die Kathodenoberfläche, beziehungsweise die Oberfläche der Quecksilbertropfen ist abhängig von der Tropfgeschwindigkeit. Mit zunehmender Tropfgeschwindigkeit nimmt bei gleichem Überdruck die Tropfenoberfläche des Quecksilbers und die Tropfgeschwindigkeit mit steigendem Durchmesser der Kapillare zu. In welchem Ausmaße die Tropfgeschwindigkeit die Wellenhöhe beeinflußt, zeigt die folgende Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Tab. 1 zusammengestellt sind.

---

[4] Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 72 (1907).

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Tropfgeschwindigkeit.

1	2	3	4
Vers. Nr.	Tr./Min.	Empf.	W.-H. 20° C
1	23	$^1/_{300}$	30,50
2	30	$^1/_{300}$	32,70
3	67	$^1/_{300}$	42,60
4	35	$^1/_{300}$	33,75

Bei diesen Versuchen wurde die Änderung der Tropfgeschwindigkeit durch Auswechseln der Kapillaren erzielt. Die übrigen Versuchsbedingungen wurden konstant gehalten. Insbesondere wurde sorgfältig auf Temperaturkonstanz geachtet und zu diesem Zweck das die Lösung enthaltende Gefäß in einen Thermostaten gebracht. In der Tab. 1 ist in Spalte 2 die Tropfgeschwindigkeit in Tropfen pro Min. angegeben, in Spalte 4 die Wellenhöhe, die beim Arbeiten mit $^1/_{300}$ der maximalen Empfindlichkeit des Galvanometers erzielt wurde. Die graphische Darstellung der gemessenen Wellenhöhen in Abhängigkeit von der Tropfgeschwindigkeit zeigt, daß die 4 Meßpunkte innerhalb der Versuchsfehler auf einer Geraden liegen (Abb. 2). Unter den gegebenen Versuchsbedingungen hat derselbe den Wert 0,274 mm für die Änderung der Tropfgeschwindigkeit um 1 Tropfen pro Min.

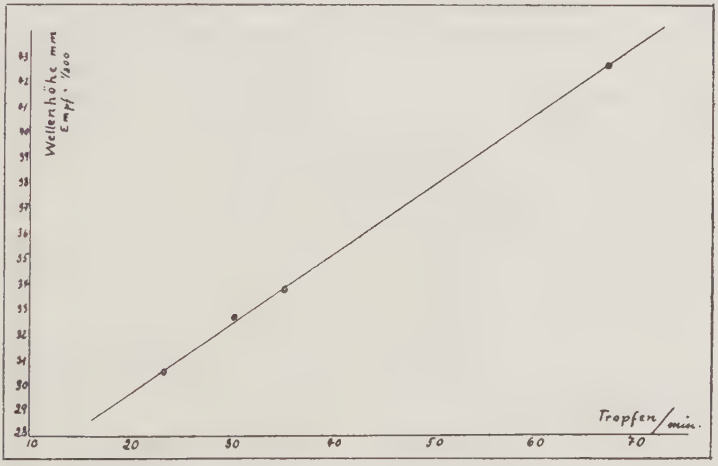

Abbildung 2
Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Tropfgeschwindigkeit

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde stets mit einer Kapillare gearbeitet, die bei dem angewandten, stets gleichen Überdruck 27 Tropfen pro Min. lieferte.

Wie sich aus den weiter unten angeführten Messungen ergibt, ist die Temperatur von recht erheblichem Einfluß auf die Wellenhöhe. Es muß daher

entweder bei vollkommen konstanter Temperatur gearbeitet werden, oder es muß die Temperaturabhängigkeit bestimmt und in Rechnung gestellt werden. Der erstere Weg scheidet für die praktische Verwendung des Polarographen aus, da die Einstellung genau gleichbleibender Temperaturen in dem die zu polarographierende Lösung enthaltenden Gefäß durch Einbringung desselben in einen Thermostaten so erhebliche Komplikationen und Zeitverluste beim Arbeiten mit sich bringt, daß der Vorteil der polarographischen Methode, schnell zu arbeiten, zum großen Teil dadurch rückgängig gemacht wird. Es wurde daher der zweite Weg eingeschlagen, der darin besteht, daß die Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Temperatur bestimmt und mittels des so erhaltenen Temperaturkoeffizienten, die bei, in gewissen Grenzen beliebiger, aber exakt gemessener Temperatur der Lösung ausgeführten Versuche auf eine Normaltemperatur (20° C) umgerechnet wurden. Die zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten angestellten Messungen wurden natürlich unter Verwendung eines Thermostaten ausgeführt. Jedoch konnte dieser verhältnismäßig einfach eingerichtet sein, da es nicht darauf ankam, die Lösung auf eine im voraus festgelegte Temperatur einzustellen, sondern nur die Temperatur während mehrerer aufeinander folgender Versuche möglichst konstant zu halten.

Bei Versuchen zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde folgendermaßen verfahren:

Das Becherglas mit der zu polarographierenden Lösung, das etwa 50 ccm faßte und jeweils mit 40 ccm Lösung angefüllt war, wurde in ein etwa 200 ccm fassendes, mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt; dieses wiederum war von einem Luftmantel umgeben, der aus einem 400 ccm fassenden Becherglas bestand, in dem das vorgenannte Becherglas in etwa 2 cm Abstand vom Boden angebracht wurde. Wenn man dafür sorgt, daß die Zimmertemperatur etwas oberhalb der Temperatur der Lösung liegt, so läßt sich auf diese Weise eine für die vorliegende Bestimmung durchaus genügende Temperaturkonstanz erzielen. Zur Messung der Temperatur wurde ein Thermometer mit $^1/_{10}$-Gradeinteilung verwendet, auf dem die Hundertstel noch unter der Lupe zu schätzen waren. Dies Meßthermometer wurde starr am Elektrodenstativ befestigt und tauchte bis in die Mitte der Versuchslösungen ein. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 2a verzeichnet.

Um zu prüfen, ob der Temperaturkoeffizient der Wellenhöhe von der Kathodenoberfläche bzw. der Tropfgeschwindigkeit abhängig ist, wurden zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt, in denen bei anderer Tropfgeschwindigkeit polarographiert wurde.

Die Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Temperatur bei den verschieden angewandten Tropfgeschwindigkeiten ist in der Abb. 3 dargestellt. Man sieht, daß die drei Geraden einander parallel laufen, das heißt, daß der Temperaturkoeffizient unabhängig von der Tropfgeschwindigkeit ist. Dies ergibt sich auch aus den in der letzten Spalte der Tab. 2a bis 2c verzeichneten Werten für die Temperaturkoeffizienten, die unmittelbar aus den Versuchsdaten errechnet wurden.

Wie stark die Nichtberücksichtigung der Temperaturabhängigkeit das Analysenergebnis beeinflußt, erkennt man aus folgender Überlegung:

Es soll angenommen werden, daß in 250 ccm einer Aluminiumsulfatlösung

sich 0,6037 g Aluminium befinden. Dieser Konzentration entspricht, wenn 3 ccm davon polarographiert werden bei einer Empfindlichkeit von $^1/_{200}$, eine Wellenhöhe von 48,97 mm. Der Temperaturkoeffizient bei E = $^1/_{200}$ berechnet sich auf 0,75 mm für 1° C.

0,5° C = 0,37 mm Wellenhöhe.
48,97 + 0,37 = 49,34 mm = 0,6082 g Al.

Dies bedingt einen Fehler von 0,75% im Endergebnis der Analyse. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, für genaue Analysen auch sehr kleine Temperaturschwankungen zu berücksichtigen. Es sei erwähnt, daß bereits V. Majer[5] auf die beträchtliche Größe des Temperaturkoeffizienten hingewiesen hat.

Tabelle 2a.
Dazu in Abb. 3 Kurve I c.

Vers. Nr.	ccm Al-Lg.	ccm G-Lg.	ccm E-Lg.	ccm H_2O	Empf.	° C Temp. gem.	Temp. Mittel	W.-H. $^1/_{300}$	W.-H. Mittel	Tr./Min.	Koeffizient
1	5	10	15	10	$^1/_{300}$	23,55		44,2		67	
2	5	10	15	10	$^1/_{300}$	23,55	23,55	43,8	44,30	67	
3	5	10	15	10	$^1/_{300}$	23,56		44,9		67	
1	5	10	15	10	$^1/_{300}$	15,92		40,5		67	
2	5	10	15	10	$^1/_{300}$	16,30	16,43	40,0	40,75	67	0,498 mm/1° C
3	5	10	15	10	$^1/_{300}$	16,80		41,0		67	E = $^1/_{300}$
1	5	10	15	10	$^1/_{300}$	18,45		42,2		67	
2	5	10	15	10	$^1/_{300}$	18,60	18,50	42,0	42,10	67	
3	5	10	15	10	$^1/_{300}$	18,50		42,0		67	

Tabelle 2b.
Dazu in Abb. 3 Kurve I b.

Vers. Nr.	ccm Al-Lg.	ccm G-Lg.	ccm E-Lg.	ccm H_2O	Empf.	° C Temp. gem.	Temp. Mittel	W.-H. gem.	W.-H. Mittel	Tr./Min.	Koeffizient
1	5	10	15	10	$^1/_{300}$	21,50		33,4		35	
2	5	10	15	10	$^1/_{300}$	21,50	21,50	33,4	33,40	35	
3	5	10	15	10	$^1/_{300}$	21,50		33,4		35	
1	5	10	15	10	$^1/_{300}$	16,10		30,8		35	
2	5	10	15	10	$^1/_{300}$	16,40	16,40	30,9	30,90	35	0,505 mm/1° C
3	5	10	15	10	$^1/_{300}$	16,70		31,0		35	
1	5	10	15	10	$^1/_{300}$	24,70		35,0		35	
2	5	10	15	10	$^1/_{300}$	24,50	24,50	35,0	35,00	35	
3	5	10	15	10	$^1/_{300}$	24,40		35,0		35	

[5] Vladimir Majer, Zeitschr. f. analyt. Chem. *92* (1933), 329.

Tabelle 2c.
Dazu in Abb. 3 Kurve Ia.

Vers. Nr.	ccm Al-Lg.	ccm G-Lg.	ccm E-Lg.	ccm H_2O	Empf.	° C Temp. gem.	Temp. Mittel	W.-H. 1/300	W.-H. Mittel	Tr./Min.	Koeffizient
1	5	10	15	10	1/300	18,20		29,7		23	
2	5	10	15	10	1/300	18,25	18,25	29,6	29,70	23	
3	5	10	15	10	1/300	18,30		29,7		23	0,489 mm/1° C
1	5	10	15	10	1/300	25,90		33,2		23	
2	5	10	15	10	1/300	25,45	25,42	33,1	33,20	23	
3	5	10	15	10	1/300	24,90		33,2		23	

Bei den weiteren Untersuchungen wurde von mir so verfahren, daß die bei in der Nähe der Raumtemperatur gelegenen Temperaturen gemessenen Wellenhöhen mittels des von mir bestimmten Temperaturkoeffizienten (0,75 mm/1° C bei einer Empfindlichkeit 1/200) immer auf die gleiche Temperatur (20° C) umgerechnet wurden.

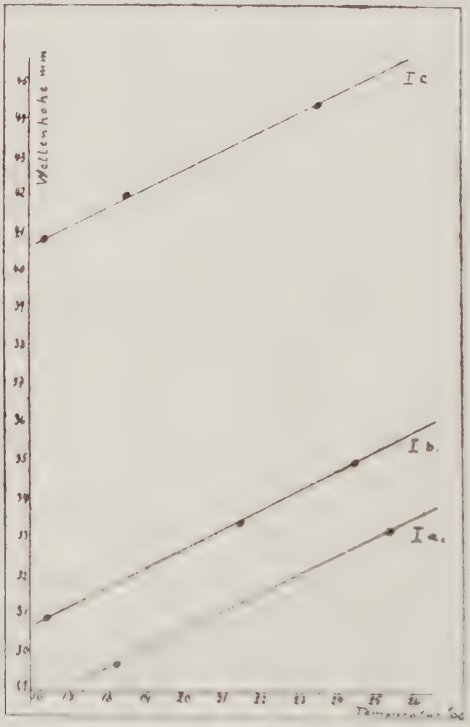

Abbildung 3
Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Temperatur

Einfluß des p_H-Wertes der Lösung.

Da das Reduktionspotential des Wasserstoffs infolge seiner Verschiebung durch die Überspannung am Quecksilber in das Abscheidungsgebiet des Aluminiums hineinreicht, ist, wenn die polarographische Bestimmung des Aluminiums in saurer Lösung vorgenommen wird, die Einhaltung eines bestimmten, bei allen Analysen gleichen p_H-Wertes erforderlich. G. Hövker (a. a. O.) hat gezeigt, daß sich unter diesen Bedingungen eine exakte Bestimmung des Aluminiums durchführen läßt trotz der Störung durch die Wasserstoffwelle. Er stellte jedoch fest, daß hierbei das p_H nicht unterhalb 2,60 liegen darf. Um etwas von dieser Grenze entfernt zu bleiben, wurde bei p_H-Werten zwischen 3,4 und 3,6 gearbeitet. Die Lösungen wurden daher so hergestellt, daß die daraus durch Vermischen erhaltene, unmittelbar zum Polarographieren benutzte Lösung, mit großer Annäherung immer den gleichen p_H-Wert ergab. Die zur Kontrolle ausgeführten p_H-Messungen wurden unter Verwendung einer Kalomel-Bezugselektrode mittels Wasserstoffelektrode unter Benutzung des Hellige-Universal-Potentiometers ausgeführt, dessen Skala in $^1/_{10}$-p_H-Einheiten eingeteilt ist und die Hundertstel p_H-Einheiten durch Schätzung abzulesen gestattete.

Die Eichkurve für Aluminium.

Für die Herstellung der Eichkurve wurde die Aluminiumsulfatlösung benutzt, deren Herstellung und Gehaltsbestimmung auf Seite 7 beschrieben ist. Als Gefäße für die einzelnen Ansätze wurden 50 ccm fassende Bechergläser benutzt, die vorher mit Chromschwefelsäure gereinigt und dann sorgfältig getrocknet waren. Die Aluminiumlösung wurde mittels einer reichsgeeichten, in $^1/_{10}$ ccm geteilten Meßpipette zugegeben, die durch Auswägen nachgeprüft war. Die übrigen für die Ansätze gebrauchten Lösungsmengen wurden mittels reichsgeeichten Meßbüretten abgemessen. Für Grundlösung, Ergänzungslösung und Wasserzusatz reichte diese Art der Abmessung vollkommen aus. Zu jedem zusammengestellten Analysenansatz wurde soviel reinstes Anodenquecksilber gegeben, daß der Gefäßboden völlig bedeckt war. Jeder Ansatz wurde nach der Herstellung sofort polarographiert, da, wie schon Hövker festgestellt hat, andernfalls die Kurvenform infolge Autoxidation des Sulfits leidet. Vor dem Eintauchen der Elektroden in die Versuchslösung werden Elektroden und Thermometer mit einem reinen Stück Filtrierpapier von anhaftendem dest. Wasser befreit. Vor der eigentlichen Kurvenaufnahme wurde zunächst die Tropfgeschwindigkeit bei eingeschaltetem Strom gemessen, da die unter Spannung stehende Kapillare merklich schneller tropft als in spannungslosem Zustand.

Während dieser Zeit hat die Temperatur sich einstellen können. Diese wurde an einem in $^1/_{10}$-Grade geteilten Thermometer mit der Lupe unter Schätzung der Hundertstel-Grade abgelesen. Dann erfolgte die Aufnahme der Stromspannungskurve mit dem Polarographen. Nach Beendigung wurde sofort eine nochmalige genaue Ablesung der Temperatur vorgenommen. Für die Umrechnung der Wellenhöhe auf 20° C wurde das Mittel aus der Anfangs- und Endtemperatur eingesetzt. Die Temperaturänderung während der Aufnahme eines Polarogramms betrug im allgemeinen nur wenige Hundertstel

Grad. Vom Beginn des Einpipettierens bis zum Abschluß der Aufnahme des Polarogramms beanspruchte ein Versuch durchschnittlich 11 bis 12 Minuten. Die potentiometrische Bestimmung des p_H-Wertes wurde nach der Aufnahme des Polarogramms mit der polarographierten Lösung vorgenommen. Wenn die platinierte Elektrode bereits vorher mit Wasserstoff gesättigt ist, stellt sich deren Potential sehr schnell ein.

Tabelle 3.

Eichtabelle zur Darstellung der Eichkurve des Aluminiums.

Vers. Nr.	ccm Al-Lg.	ccm E-Lg.	ccm G-Lg.	ccm H_2O	Tr./Min.	Empf.	p_H	Temp. ° C	W.-H. gem.	W.-H. Mittel	W.-H. 1/200	W.-H. 20° C	mg Al in 40 ccm	mg Al in 1000 ccm
1a	1	19	10	10	27	1/50	3,41	21,15	41,8					
1b	1	19	10	10	27	1/50	3,40	21,15	41,7	41,80	10,45	9,60	1,428	35,7
1c	1	19	10	10	27	1/50	3,40	21,15	41,9					
2a	2	18	10	10	27	1/75	3,40	21,10	53,1					
2b	2	18	10	10	27	1/75	3,41	21,12	53,3	53,20	19,99	19,18	2,856	71,4
3a	4	16	10	10	27	1/200	3,40	21,00	38,9					
3b	4	16	10	10	27	1/200	3,40	21,00	39,1	39,00	39,00	38,26	5,712	142,8
4	5	15	10	10	27	1/200	3,39	21,55	49,0	49,00	49,00	47,95	7,140	178,5
5	6	14	10	10	27	1/200	3,37	21,50	59,4	59,40	59,40	58,29	8,568	214,2
6	7	13	10	10	27	1/200	3,38	21,75	46,0	46,00	69,00	67,70	9,996	249,9
7	8	12	10	10	27	1/200	3,39	21,70	52,2	52,20	78,30	77,04	11,424	285,6

Bei der Aufnahme der Eichkurve wurden meist für eine Konzentration mehrere Ansätze hergestellt. Die Ergebnisse der Versuche für die Eichkurve sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Anm. zu Tab. 3. Die Abkürzungen bedeuten: Al-Lg = Eichlösung, E-Lg = Ergänzungslösung, G-Lg = Grundlösung, Tr.-/Min. = Tropfenfolge pro Minute, Empf. = Galvanometerempfindlichkeit.

In der vorletzten Spalte der Tabelle sind die Aluminiummengen verzeichnet, die in der polarographierten Lösung, d. h. also jeweils in 40 ccm enthalten waren. Diese Werte ergeben sich aus dem, wie im ersten Abschnitt beschrieben, bestimmten Aluminiumgehalt der Eichlösung unter Berücksichtigung der vorgenommenen Verdünnung. In der letzten Spalte von Tab. 3 sind die gleichen Werte enthalten, umgerechnet auf 1000 ccm Lösung.

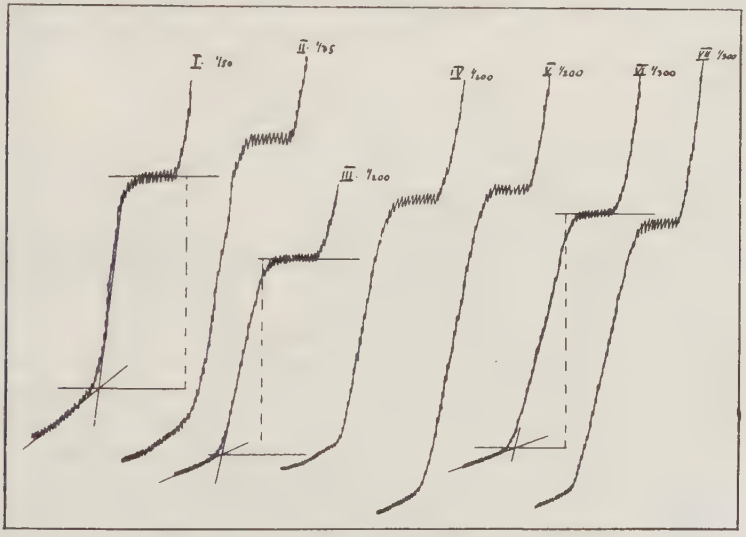

Abbildung 4
Polarogrammwiedergabe zur Eichkurve

Eine Auswahl der erhaltenen Polarogramme ist in Abb. 4 dargestellt. Für jede Konzentration ist ein Polarogramm wiedergegeben. Die römischen Ziffern beziehen sich auf die in Tab. 3 mit arabischen Ziffern bezeichneten Versuchsnummern. Hinter den römischen Ziffern ist in der Abbildung der jeweils angewandte Bruchteil der maximalen Empfindlichkeit des Galvanometers angegeben.

Trägt man die in Tab. 3 verzeichneten, auf 20° C und die Galvanometerempfindlichkeit $^1/_{200}$ umgerechneten Wellenhöhen als Funktionen der auf 1000 ccm Lösung bezogenen Aluminiumgehalte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die in Abb. 5 dargestellte Eichkurve, aus der sich durch Interpolation für jede Wellenhöhe der zugehörige Aluminiumgehalt ablesen läßt. Hierfür wurde natürlich eine in größerem Maßstabe gezeichnete Eichkurve benutzt. Die Abb. 5 ist gegenüber dem Maßstab der Originalzeichnung im Verhältnis 1 : 5 verkleinert.

Man sieht aus der Abb. 5, daß die Eichkurve eine gerade Linie bildet und zwar eine solche, deren Verlängerung durch den Koordinatenanfangspunkt geht. Letzteres ist zufällig. Unter den von H ö v k e r angewandten Versuchsbedingungen schnitt die nach rückwärts verlängerte Eichkurve, die bei ihm gleichfalls eine gerade Linie bildete, die Ordinatenachse bei dem Punkte —11.10.

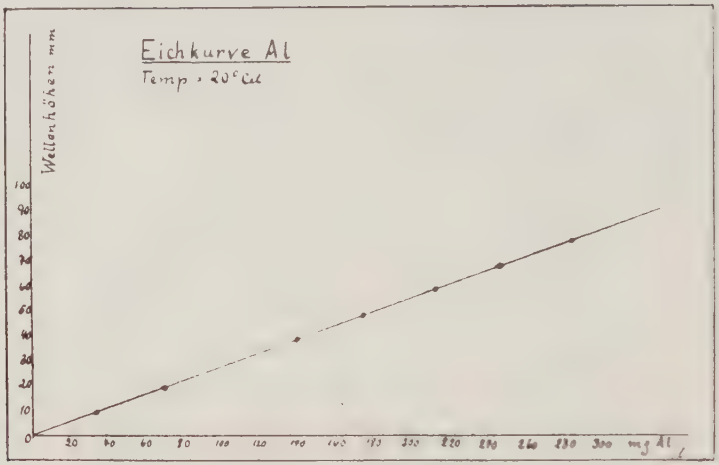

Abbildung 5
Eichkurve für Aluminium

Man könnte vielleicht annehmen, daß die Eichkurve die Ordinatenachse in ihrem positiven Teil schneiden müßte, da die Aluminiumwelle von der Wasserstoffwelle überlagert wird und man daher bei dem Aluminiumgehalt = o die reine Wasserstoffwelle, die natürlich stets einen positiven Wert besitzt, erhält. Jedoch beeinflussen sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff- und Aluminiumionen die Wasserstoff- und die Aluminiumwelle gegenseitig in ziemlich komplizierter Weise, wie H ö v k e r (a. a. O.) gefunden hat. Daraus ergibt sich, daß es unzulässig ist, die Eichkurve über den Bereich hinaus, in dem Messungen ausgeführt sind, zu extrapolieren. An und für sich ist es gleichgültig, ob die Verlängerung die die Wellenhöhe in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration darstellenden Geraden die Achse, auf der die Wellenhöhen abgetragen sind, d. h. also die Ordinatenachse in Abb. 5 in ihrem positiven oder ihrem negativen Teil trifft. Auf Grund meiner bei der Aufstellung von Eichkurven unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Erfahrungen scheint mir jedoch die Genauigkeit der Bestimmung am größten zu sein, wenn die Versuchsbedingungen so liegen, daß die Verlängerung der die Eichpunkte verbindenden Geraden durch den Koordinatenanfangspunkt hindurchgeht. Maßgebend dafür, daß dies geschieht, ist hauptsächlich die Art, in der die Ausmessung der Polarogramme vorgenommen wird. Diese wird weiter unten besprochen. Jedoch sei hier schon erwähnt, daß die beste Genauigkeit erzielt wurde, wenn die Auswertung so vorgenommen wurde, daß dabei der Einfluß der Wasserstoffwelle möglichst weitgehend ausgeschaltet wurde.

Die in Abb. 5 wiedergegebene Gerade läßt sich analytisch durch die Gleichung darstellen:

$$y = 0{,}2704\,x$$

worin y die Wellenhöhe bei einer Empfindlichkeit $^1/_{200}$ und x die Aluminiumkonzentration in mg/Liter bedeuten.

In Tab. 4 sind die mittels dieser Gleichung berechneten Wellenhöhen in Spalte 3 und die gemessenen Wellenhöhen in Spalte 4 verzeichnet. In Spalte 5 ist die Differenz dieser Werte in mm, in Spalte 6 ihre Differenz in % angegeben. Wendet man auf die Werte dieser beiden Spalten die Methode der Fehlerquadrate an, so ergibt sich als mittlerer Fehler der Einzelwerte der Wellenhöhen $\pm$ 0,18 mm und als mittlerer prozentischer Fehler der Einzelwerte $\pm$ 0,45%.

Als mittlerer Fehler des Mittelwertes, worunter man den Gesamtverlauf der Eichgeraden verstehen kann, ergibt sich:

$$\pm \frac{0{,}18}{\sqrt{7}} = \frac{0{,}18}{2{,}64} = 0{,}068 \text{ mm.}$$

Als wahrscheinlichen Fehler der in Abb. 5 dargestellten Eichlinie erhält man also $\pm$ 0,045 mm, d. h. bei einer Wellenhöhe z. B. von 50,00 mm entsprechend einem Aluminiumgehalte von 184,9 mg kann man damit rechnen, daß der Aluminiumgehalt durch die Eichkurve mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,09% wiedergegeben wird. Die aus dieser Fehlerberechnung sich ergebende Genauigkeit, welche diejenige, die man der polarographischen Methode bis jetzt zuzuschreiben pflegt, in einem ganz unerwartet hohen Ausmaße übertrifft, wird durchaus bestätigt durch die Ergebnisse der weiter unten angeführten Beleganalysen.

Tabelle 4.

Fehlertabelle zur Eichkurve.

Vers. Nr.	mg in 1000 ccm	W.-H. ber.	W.-H. gem.	Δ in mm	Δ in %
1	35,7	9,65	9,60	—0,05	—0,52
2	71,4	19,28	19,18	—0,10	—0,51
3	142,8	38,27	38,26	—0,01	—0,03
4	178,5	48,25	47,95	—0,30	—0,62
5	214,2	58,00	58,29	+0,29	+0,50
6	249,9	67,55	67,70	+0,15	+0,22
7	285,6	77,00	77,04	+0,04	+0,05

Über die Ausmessung der Polarogramme.

In der bisherigen Literatur über Polarographie sind drei Methoden für die Ausmessung der Wellenhöhen angegeben. Es sind dies: 1. die Schnittpunktsmethode, 2. die Tangentenmethode, und 3. die direkte Ausmessung der Wellen. Die letztere eignet sich allerdings nur in seltenen Fällen, da für ihre Anwendung eine Idealgestalt der Welle Voraussetzung ist. Grundsätzlich muß für alle Versuche, die sich auf den gleichen Stoff beziehen, die gleiche Methode angewandt werden. Die Ausmessung der Aluminiumwelle brachte die Schwierig-

keit, daß der Beginn der Aluminiumwelle von der Wasserstoffwelle beeinflußt wird. Dies tritt in einem der Aluminiumwelle vorgelagerten Anstieg der Stromspannungskurve in Erscheinung, der bei den in Abb. 6 dargestellten Kurven deutlich hervortritt. Würde man den der Wasserstoffwelle vorangehenden Teil der Stromspannungskurve verlängern und diese Verlängerung für die Konstruktion des Fußpunktes der Aluminiumwelle benutzen, so würde erstens die Wasserstoffwelle mit ihrem ganzen Betrage in das Resultat eingehen. Dadurch würde der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Genauigkeit besonders groß werden. Zweitens würde die Genauigkeit auch dadurch beeinträchtigt werden, daß die Verlängerung, die vorgenommen werden muß, ziemlich beträchtlich ist, was einen großen Winkelarm hervorruft. Daher wurde so verfahren, daß der Einfluß der Wasserstoffwelle möglichst weitgehend ausgeschaltet wurde. Es sei noch erwähnt, daß die Wellenform von der Empfindlichkeit des Galvanometers abhängt. Es ist nicht gleichgültig, ob man eine Welle mit einer Empfindlichkeit von $^1/_{50}$ oder von $^1/_{500}$ der maximalen Empfindlichkeit aufgenommen hat. Eine Abnahme der Empfindlichkeit macht sich in der Wellenform dadurch bemerkbar, daß der Kurvenanstieg weniger steil wird. Die Tangentenmethode ist nicht ohne weiteres anwendbar, da keine markanten Berührungspunkte vorhanden sind. Auf Grund zahlreicher Versuche kam ich zu dem Ergebnis, daß im Falle der Aluminiumwelle die genauesten Werte durch Anwendung einer Kombination von Schnittpunktsmethode und direkter Ausmessung erhalten werden. Ich ging folgendermaßen vor:

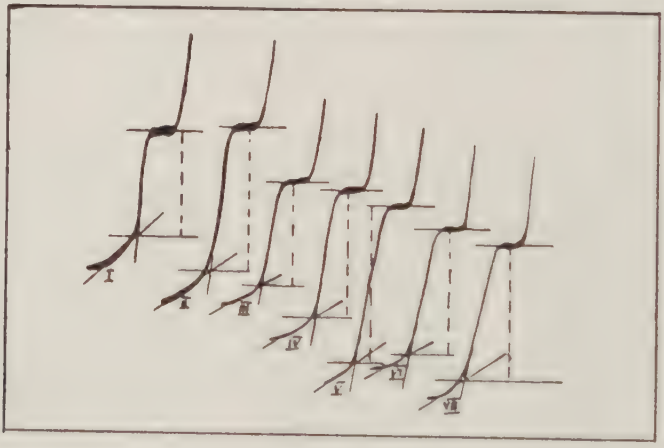

Abbildung 6
Ausmessungsschema der Wellen bei verschiedenen Empfindlichkeiten

Durch Halbieren der Oszillationen am Wellenfußpunkt bis zur ersten sich sichtbar nach oben entfernenden Oszillation gelangt man zu einer Geraden, die den nach unten gradlinig verlängerten aufwärtsstrebenden Kurvenanstieg schneidet (vgl. Abb. 6). Die durch diesen Schnittpunkt gelegte Waagerechte

liefert den Fußpunkt für die die Wellenhöhe darstellende Ordinate. Den oberen Endpunkt der Ordinate liefert eine Parallele zur Abzissenachse, die durch die Mitte der den oberen Kurvenabschnitt bildenden Oszillationen gelegt worden war, der zur Abzissenachse nahezu parallel verläuft. Diese Art der Auswertung setzt eine gewisse Übung voraus. Man kann aber mit Hilfe derselben, wie die weiter unten angeführten Analysenresultate beweisen, eine Genauigkeit erreichen, die im Falle des Aluminiums von der gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode der Fällung des Aluminiums aus Lösungen kaum jemals erreicht wird.

Die Ausmessung der Polarogramme wurde mittels einer Lupe unter Abschätzung der Zehntelmillimeter an den Originalpolarogrammen vorgenommen. Die für die Ausmessung erforderlichen Hilfslinien wurden mit einem harten spitzen Bleistift unmittelbar in die Originalpolarogramme eingezeichnet. Zeichnet man die Hilfslinien auf über die Polarogramme gelegtes Pauspapier, so leidet darunter die Genauigkeit.

Die Genauigkeit der angegebenen Methode wird durch die im folgenden Abschnitt wiedergegebenen Analysenresultate belegt.

Aluminiumanalysen.

Ansätze: In fünf geeichten, 250 ccm fassenden Meßkolben, wurden unbekannte Mengen reinsten Aluminiumsulfats gelöst. Das Auflösen geschah mit n/200 Schwefelsäure vom $p_H = 2{,}61$. Von jedem Ansatz wurden drei polarographische Analysen gemacht mit wechselnden Konzentrationen. Zur Kontrolle wurde jeder Ansatz zweimal polarographiert und aus beiden Messungen das Mittel herangezogen. Als Vergleichswerte zu den polarographischen Ergebnissen dienten zwei gravimetrische Bestimmungen in je 50 ccm Analysenlösung nach der im ersten Abschnitt beschriebenen Eindampf- und Glühmethode.

1. Analyse.

A. Polarographische Bestimmung.

Tabelle 5.

ccm Al-lg.	Temp. ° C	p_H	Empf.	Tr./Min.	W.-H. gem.	W.-H. $^1/_{200}$ T. = 20°
2	20,30	3,45	$^1/_{200}$	27	38,5	38,28
3	20,30	3,40	$^1/_{200}$	27	57,6	57,38
4	20,70	3,42	$^1/_{200}$	27	77,0	76,48

Berechnete g Al in 250 ccm:

I.	II.	III.
0,7060 g Al	0,7072 g Al	0,7071 g Al

Mittelwert: 0,7068 g Al in 250 ccm.

B. Gewichtsanalytische Bestimmung.

In zwei Anteilen der gleichen, einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt entnommenen Lösung von je 50 ccm wurden gefunden:

I.	II.
0,2671 g Al_2O_3	0,2674 g Al_2O_3
0,7067 g Al	0,7075 g Al

Mittelwert: 0,7071 g Al in 250 ccm.

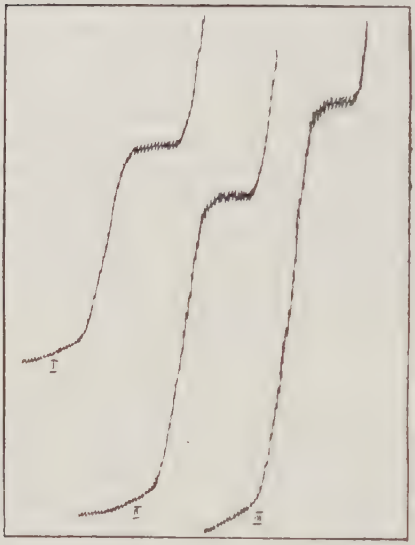

Abbildung 7
Polarogramm der 1. Analyse

Die Abweichung der nach beiden Bestimmungsmethoden gefundenen Mittelwerte beträgt: *0,043%*.

2. Analyse.

A. Polarographische Bestimmung.

Tabelle 6.

ccm Al-lg.	Temp. ° C	p_H	Empf.	Tr./Min.	W.-H. gem.	W.-H. $^1/_{200}$ T. = 20°
2	22,80	3,45	$^1/_{200}$	27	34,70	32,63
3	22,20	3,46	$^1/_{200}$	27	50,60	48,97
4	22,00	3,46	$^1/_{200}$	27	66,80	65,32

Berechnete g Al in 250 ccm:

I.	II.	III.
0,6035 g Al	0,6037 g Al	0,6048 g Al

Mittelwert: 0,6040 g Al in 250 ccm.

B. Gewichtsanalytische Bestimmung.

In zwei Anteilen der gleichen, einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt entnommenen Lösung von je 50 ccm wurden gefunden:

I.	II.
0,2283 g Al_2O_3	0,2284 g Al_2O_3
0,6040 g Al	0,6043 g Al

Mittelwert: 0,6042 g Al in 250 ccm.

Die Abweichung der nach beiden Bestimmungsmethoden gefundenen Mittelwerte beträgt: *0,033%.*

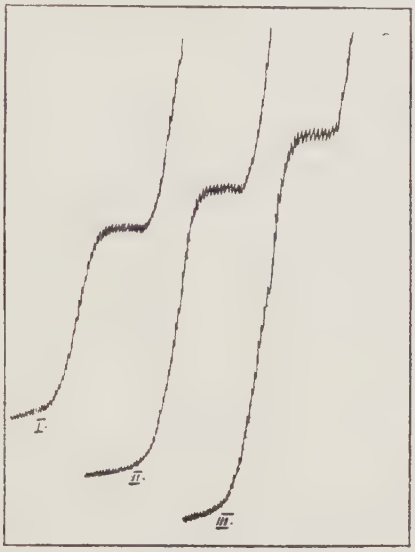

Abbildung 8
Polarogramm der 2. Analyse

3. Analyse.

A. Polarographische Bestimmung.

Tabelle 7.

ccm Al-lg.	Temp. ° C	p_H	Empf.	Tr./Min.	W.-H. gem.	W.-H. 1/200 T. = 20°
1	27,40	3,44	1/200	27	31,25	25,77
2	27,25	3,42	1/200	27	57,00	51,63
4	27,30	3,45	1/300	27	72,20	102,90

Berechnete g Al in 250 ccm:

I.	II.	III.
0,9530 g Al	0,9546 g Al	0,9514 g Al

Mittelwert: 0,9530 g Al in 250 ccm.

B. Gewichtsanalytische Bestimmung.

In zwei Anteilen der gleichen, einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt entnommenen Lösung von je 50 ccm wurden gefunden:

I.	II.
0,3600 g Al_2O_3	0,3605 g Al_2O_3
0,9525 g Al	0,9538 g Al

Mittelwert: 0,9532 g Al in 250 ccm.

Die Abweichung der nach beiden Bestimmungsmethoden gefundenen Mittelwerte beträgt: *0,022%*.

Abbildung 9
Polarogramm der 3. Analyse

4. Analyse.

A. Polarographische Bestimmung.

Tabelle 8.

ccm Al-lg.	Temp. ° C	p_H	Empf.	Tr./Min.	W.-H. gem.	W.-H. 1/200 T. = 20°
1	20,94	3,51	1/200	27	25,15	24,46
2	21,15	3,52	1/200	27	49,55	48,70
4	21,16	3,50	1/300	27	65,60	97,54

Berechnete g Al in 250 ccm:

I.	II.	III.
0,9045 g Al	0,9005 g Al	0,9018 g Al

Mittelwert: 0,9023 g Al in 250 ccm.

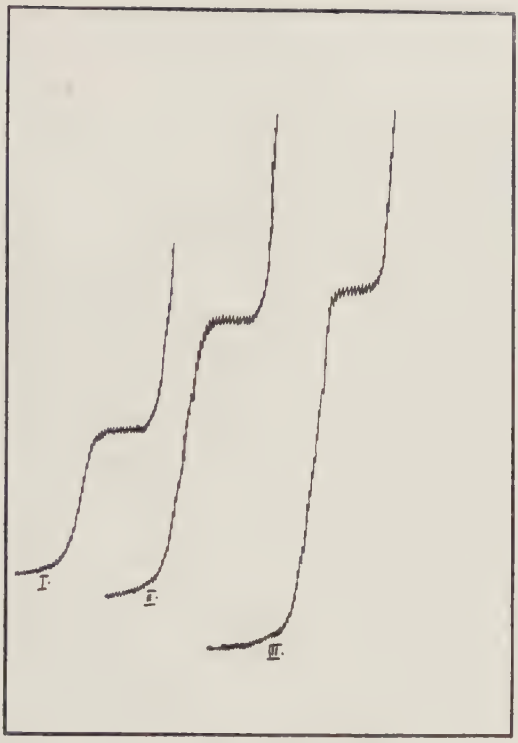

Abbildung 10
Polarogramm der 4. Analyse

B. Gewichtsanalytische Bestimmung.

In zwei Anteilen der gleichen, einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt entnommenen Lösung von je 50 ccm wurden gefunden:

I.	II.
0,3409 g Al_2O_3	0,3411 g Al_2O_3
0,9019 g Al	0,9024 g Al

Mittelwert: 0,9021 g Al in 250 ccm.

Die Abweichung der nach beiden Bestimmungsmethoden gefundenen Mittelwerte beträgt: *0,022%.*

5. Analyse.

A. Polarographische Bestimmung.

Tabelle 9.

ccm Al-lg.	Temp. ° C	p_H	Empf.	Tr./Min.	W.-H. gem.	W.-H. $^1/_{200}$ T. = 20°
1	19,00	3,52	$^1/_{100}$	27	59,30	30,02
2	19,83	3,53	$^1/_{200}$	27	60,10	60,23
4	19,77	3,55	$^1/_{500}$	27	48,25	120,72

Berechnete g Al in 250 ccm:

I.	II.	III.
1,1102 g Al	1,1137 g Al	1,1153 g Al

Mittelwert: 1,1131 g Al in 250 ccm.

B. Gewichtsanalytische Bestimmung.

In zwei Anteilen der gleichen, einem Meßkolben von 250 ccm Inhalt entnommenen Lösung von je 50 ccm wurden gefunden:

I.	II.
0,4244 g Al_2O_3	0,4235 g Al_2O_3
1,1123 g Al	1,1121 g Al

Mittelwert: 1,1122 g Al in 250 ccm.

Abbildung 11
Polarogramm der 5. Analyse

Die Abweichung der nach beiden Bestimmungsmethoden gefundenen Mittelwerte beträgt: *0,082%*.

Untersuchungen über Anwendbarkeit der polarographischen Aluminiumbestimmung bei steigenden p_H-Werten.

Wie schon erwähnt wurde, hat Hövker (a. a. O.) gezeigt, daß man einwandfreie Aluminiumwellen unter den gegebenen Versuchsbedingungen nur erhält, wenn man mit Lösungen arbeitet, deren p_H-Werte oberhalb 2,60 liegen. Diese Angabe Hövkers konnte von mir durch eigene Versuche bestätigt werden. Die Frage, bis zu welchen Werten das p_H anwachsen darf, ohne daß die Exaktheit der Bestimmung gestört wird — wobei natürlich immer vorausgesetzt wird, daß bei den Bestimmungen, die man aufeinander bezieht, immer mit Lösungen von gleichem p_H gearbeitet wird —, wurde von Hövker noch nicht geprüft. Hövker hielt es für zweckmäßig, mit dem p_H-Wert nicht weit über die untere, von ihm festgestellte Grenze hinauszugehen, um in ihrem Einfluß von vornherein nicht vorauszubestimmende Störungen auszuschalten, die durch eine bei höheren p_H-Werten möglicherweise stattfindenden Hydrolyse verursacht werden könnten. Auch ich habe es vorgezogen, zunächst unter den von Hövker für eine exakte Bestimmung des Aluminiums als geeignet festgestellten Bedingungen zu arbeiten, und die Frage, wie weit man mit den p_H-Werten hinaufgehen darf, erst in Angriff zu nehmen, nachdem ich die sonstigen Bedingungen, die für die polarographische Bestimmung des Aluminiums von Bedeutung sind, geklärt hatte. Nachdem dies durch die im voraufgehenden Teil der Arbeit beschriebenen Versuche geschehen war, schien es mir jedoch nützlich, die Untersuchung bis in das Gebiet hoher p_H-Werte hinein auszudehnen. Denn es leuchtet ohne weiteres ein, daß, solange durch das Wachsen des p_H-Wertes nicht eine Störung infolge des Einflusses der wachsenden hydrolytischen Spaltung des Aluminiumsalzes verursacht wird, eine Zunahme der Genauigkeit der Aluminiumbestimmung erwartet werden muß, da ja auf die Wellenhöhe und die Wellenform der p_H-Wert von Einfluß ist und daher die günstigsten Bedingungen für eine quantitative polarographische Bestimmung des Aluminiums in einem Gebiete gegeben sein müßten, in dem infolge der geringen Wasserstoffionenkonzentration die Wasserstoffwelle vollkommen verschwindet, in dem aber noch keine Störungen durch Zunahme der hydrolytischen Spaltung auftreten. Falls sich dabei ergibt, daß sich dieses Gebiet über mehrere Zehntel der Einheit des p_H-Wertes ausdehnt, so kommt noch der weitere Vorteil hinzu, daß man den p_H-Wert, falls man sich in diesem Gebiet hält, nur noch mit der Genauigkeit von einigen Zehnteln zu bestimmen braucht, daß man also für die p_H-Bestimmung sich der Farbindikatoren bedienen kann. Dies bedeutet zwar kaum einen nennenswerten Gewinn an Zeit, jedoch für den praktischen Gebrauch der Methode eine wesentliche Kostenersparnis, da die Notwendigkeit fortfällt, außer dem Polarographen auch ein Potentiometer zu beschaffen.

Um das Verhalten des Aluminiums bei der polarographischen Bestimmung aus Lösung mit höheren p_H-Werten als den früher angewandten systematisch zu untersuchen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt. In Lösungen, die stets die gleiche Menge Aluminiumsulfat enthielten, wurde durch Zugabe von Natronlauge das p_H stufenweise erhöht und die Abhängigkeit der Wellenhöhe vom p_H der Lösungen gemessen. Für diese Versuche wurde die Entfernung des

störenden Sauerstoffs nicht durch Zugabe von Natriumsulfit, sondern mittels Durchleiten von Wasserstoff vorgenommen, denn die Pufferwirkung des Natriumsulfits würde die stufenweise Änderung des p_H-Wertes durch Laugezusatz erschwert haben. Die p_H-Messungen erfolgten, wie früher, potentiometrisch mit Kalomel- und Wasserstoffelektrode.

Arbeitsgang.

Über die Zusammenstellung der einzelnen Ansätze gibt Tabelle 10 Auskunft. Die Lösungen wurden mittels Büretten abgemessen, da diese ein schnellstes Arbeiten gestatteten, was in den Fällen für das Erhalten reproduzierbarer Ergebnisse notwendig war, in denen aus den Lösungen sich Niederschläge von Aluminiumoxydhydrat absetzten. Die für das Polarographieren unter Durchleiten von Wasserstoff im Handel erhältlichen Gefäße besonderer Form erwiesen sich nicht als geeignet, da die als Stabilisierungskolloid zugesetzte Tylose Schaumbildung veranlaßte, so daß die Flüssigkeit aus den verhältnismäßig engen Öffnungen dieser Gefäße austrat. Es wurden daher die bisher verwendeten, 50 ccm fassenden Bechergläser auch für diese Untersuchungen beibehalten. Als zweckmäßig erwies es sich, beim Einbürettieren die Natronlauge als letzte Lösung hinzufließen zu lassen und dabei mit einem Glasstab die Lösung gut durchzurühren. Dieser kleine Kunstgriff verhinderte die vorzeitige Bildung eines Niederschlags, der sich schlecht wieder in Lösung bringen läßt. In jedem Ansatz wurde nach Einbringen des Anodenquecksilbers zunächst mit der Wasserstoffelektrode der p_H-Wert bestimmt. Dabei wurde schon die Hauptmenge Sauerstoff aus der Lösung entfernt. Vor der polarographischen Aufnahme brauchte darum nur noch 10 Minuten lang ein lebhafter Wasserstoffstrom durch die Lösung zu perlen. Während der eigentlichen Aufnahme wurde der Wasserstoffstrom abgeschaltet. Ein Sauerstoffeinfluß machte sich in der Wellenform nicht bemerkbar. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die Abbildungen 12, 13, 14 sind Reproduktionen der Originalpolarogramme. Die Bezifferung der angegebenen Kurven entspricht den Versuchsnummern in Tabelle 10. Aus den Daten der Tabelle 10 und den zugehörigen Polarogrammen ergibt sich folgendes:

I. Bis zu einem $p_H = 4{,}61$ ändert sich die Form der Stromspannungskurven nur unwesentlich. Erst bei Welle 24 in Abbildung 13 treten im oberen Haltegebiet Störungen auf. Aber auch diese Wellen ließen sich noch gut auswerten.

II. Bis zur 10. Welle in Abbildung 12 ist noch der schräge Anstieg erkennbar, der durch die Fremdwelle des Wasserstoffs hervorgerufen wird. Das Polarogramm 10 bezieht sich, wie der Tabelle 10 zu entnehmen ist, auf eine Aluminiumsulfatlösung mit einem p_H von 4,45.

III. Von Welle 11 ab läßt sich ein Einfluß der Wasserstoffwelle auf die Form der Aluminiumwelle nicht mehr erkennen. Der Wellenfuß verläuft jetzt völlig waagerecht. Dadurch wird eine direkte Ausmessung der Wellenhöhe möglich, die nur noch den in der Lösung befindlichen Aluminiumionen proportional ist.

IV. Die polarographische Methode gestattet es, trotz der zunehmenden Bildung von Aluminiumoxydhydrat, noch die restlichen freien Aluminiumionen in der Lösung exakt zu bestimmen.

Tabelle 10.

Versuchstemperatur 20° C, Tropfgeschwindigkeit 27 Tr./Min.

Vers. Nr.	ccm Al.Lg.	ccm G.-Lg.	ccm H_2O	ccm NaOH n/50	ccm NaOH n/25	ccm NaOH n/10	ccm NaOH n/5	PH	Empf.	W.-H. gem.	W.-H. 1/200	mg NaOH	Bemerkung
1	5	20	20	0	—	—	—	3,65	1/500	32,3	80,75	0	—
2	5	20	19	1	—	—	—	3,88	1/500	32,0	80,00	0,8	—
3	5	20	18	2	—	—	—	4,02	1/500	31,8	79,50	1,6	—
4	5	20	17	3	—	—	—	4,15	1/500	31,4	78,50	2,4	—
5	5	20	16	4	—	—	—	4,20	1/500	31,2	78,00	3,2	—
6	5	20	14	6	—	—	—	4,32	1/500	30,5	76,25	4,8	—
7	5	20	12	8	—	—	—	4,39	1/500	29,6	74,00	6,4	—
8	5	20	10	10	—	—	—	4,44	1/500	28,0	70,00	8,0	—
9	5	20	8	12	—	—	—	4,45	1/300	—	—	9,6	nicht auszumessen
10	5	20	6	14	—	—	—	4,45	1/300	45,0	67,50	10,4	—
11	5	20	4	16	—	—	—	4,46	1/300	42,6	63,90	12,0	—
12	5	20	3	17	—	—	—	4,46	1/300	41,5	62,25	13,6	—
13	5	20	2	18	—	—	—	4,48	1/300	41,3	61,95	14,4	—
14	5	20	1	19	—	—	—	4,52	1/300	38,5	57,75	15,2	—
15	5	20	0	20	—	—	—	4,53	1/300	38,4	57,60	16,0	—
16	5	20	10	—	10	—	—	4,50	1/300	38,3	57,45	16,0	nach Aufnahme Niederschlag vorhanden
17	5	20	9	—	11	—	—	4,51	1/300	37,3	55,95	17,6	Ausflockung
18	5	20	8	—	12	—	—	4,49	1/300	34,6	51,90	19,2	—
19	5	20	7	—	13	—	—	4,51	1/300	32,8	49,20	20,8	—
20	5	20	6	—	14	—	—	4,55	1/300	30,5	45,75	22,4	—
21	5	20	5	—	15	—	—	4,56	1/300	28,1	42,15	24,0	—
22	5	20	14	—	—	6	—	4,59	1/300	27,0	40,50	24,0	—
23	5	20	13	—	—	7	—	4,61	1/200	36,5	36,50	28,0	—
24	5	20	12	—	—	8	—	4,63	1/200	27,8	27,80	32,0	—
25	5	20	11	—	—	9	—	4,70	1/200	19,6	19,60	36,0	—
26	5	20	10	—	—	10	—	4,77	1/100	28,0	14,00	40,0	—
27	5	20	15	—	—	—	5	4,70	1/100	30,6	15,30	40,0	—
28	5	20	14	—	—	—	6	4,99	1/100	7,5	3,75	48,0	—
29	5	20	13	—	—	—	7	6,00	1/50	—	—	56,0	keine Welle mehr
30	5	20	12	—	—	—	8	9,48	1/10	—	—	64,0	keine Welle mehr

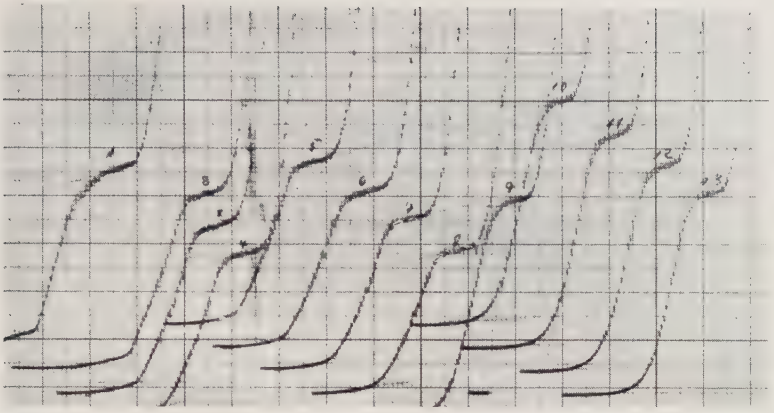

Abbildung 12

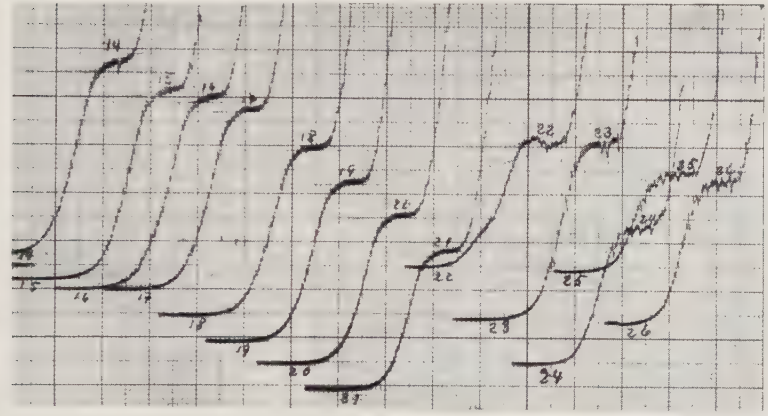

Abbildung 13

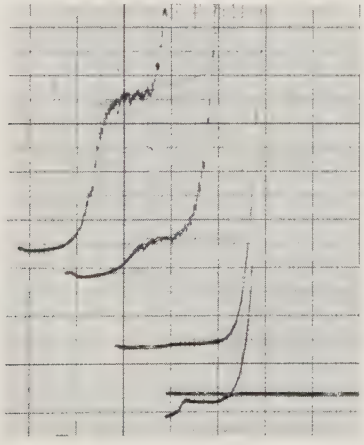

Abbildung 14

Polarogramme zu Tabelle 10
Wellenhöhe nach der Schnittpunktsmethode

In der Abbildung 15 sind die aus Tabelle 10 entnommenen Werte für die Wellenhöhen in ihrer Abhängigkeit vom p_H-Wert in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Ordinaten stellen die gefundenen Wellenhöhen in mm, bezogen auf die Empfindlichkeit $= {}^1/_{200}$ des Galvanometers dar. Auf der Abszissenachse sind die zugehörigen p_H-Werte verzeichnet.

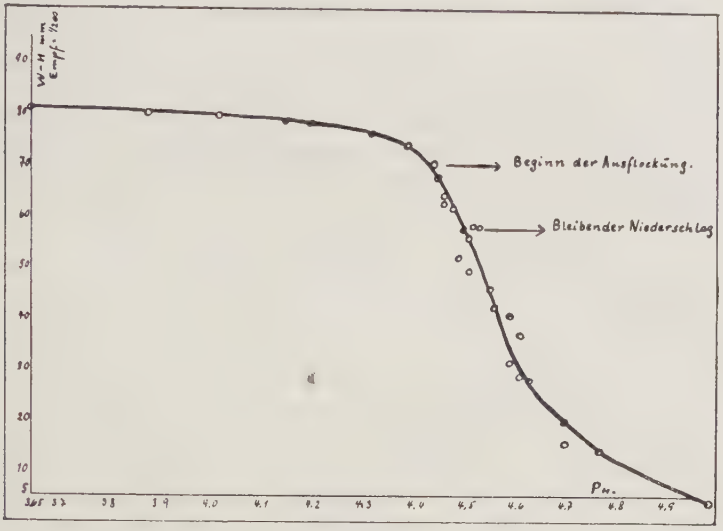

Abbildung 15
Die Wellenhöhe in Abhängigkeit vom p_H-Wert

Man ersieht aus der Kurve in Abbildung 15, daß bis zum $p_H = 4{,}35$ ein nur sehr schwacher Abfall in der Wellenhöhe stattfindet. Diese Tatsache ist dem allmählichen Verschwinden der Wasserstoffwelle zuzuschreiben. Da in diesem Gebiet noch keinerlei sichtbare Ausfällung von Aluminiumoxydhydrat festzustellen war, kann daraus geschlossen werden, daß bis zu einem $p_H = 4{,}35$ die polarographische Aluminiumbestimmung möglich ist. Das analytische Arbeiten in diesem p_H-Bereich bietet, wie schon gesagt wurde, wahrscheinlich erhebliche Vorteile für die Auswertung der Wellen. Je kleiner die störende Wasserstoffwelle wird, desto geringer muß der Fehler werden, den sie in der Ausmessung verursachen kann.

Die Gestalt der in Abbildung 12 dargestellten Polarogramme scheint diese Annahme, die natürlich noch durch exaktere Messungen unter Einhaltung der im ersten Teil dieser Arbeit hierfür als bedeutungsvoll festgestellten Bedingungen bestätigt werden muß, zu bekräftigen. Die Grenze, bis auf welche das p_H bei analytischer Bestimmung des Aluminiumgehalts erhöht werden darf, scheint bei etwa 4,5 zu liegen. Nach den Abbildungen 12 und 13 zu urteilen, erhält man zwischen $p_H = 4{,}45$ und $p_H = 4{,}55$ die am leichtesten ausmeßbaren Polarogramme (Polarogramme 10—20).

Bei p_H-Werten oberhalb 4,35 beginnt die Wellenhöhe beschleunigt abzusinken. Von einem p_H von etwa 4,45 ab beginnen außerdem die Wellenhöhen

unregelmäßig zu schwanken. Die Erscheinungen hängen offenbar damit zusammen, daß in diesem Gebiete in zunehmendem Maße Abscheidung von festem Aluminiumoxydhydrat erfolgt. In dem Gebiet zwischen p_H = 4,45 und 4,75 fällt die Wellenhöhe schnell ab. Interessant ist dabei, daß gleichwohl der Restgehalt der Lösungen an Aluminiumionen polarographisch noch recht exakt zu bestimmen war. Diese Beobachtung kann Bedeutung besitzen für die Untersuchung der Fällungsbedingungen von Niederschlägen aus Lösungen und für die Bestimmung von Löslichkeitsprodukten. — In Abbildung 16 ist die Wellenhöhe in Abhängigkeit von der der Lösung zugesetzten Menge Natriumhydroxyd in mg dargestellt. Die verschiedene Form der Kurven der Abbildungen 15 und 16 entspricht der Tatsache, daß in dem stärker sauren Gebiet durch einen geringeren Zusatz von Natriumhydroxyd ein starkes, in dem alkalischen Gebiet dagegen nur noch ein verhältnismäßig geringes Anwachsen des p_H-Wertes im Gefolge hat.

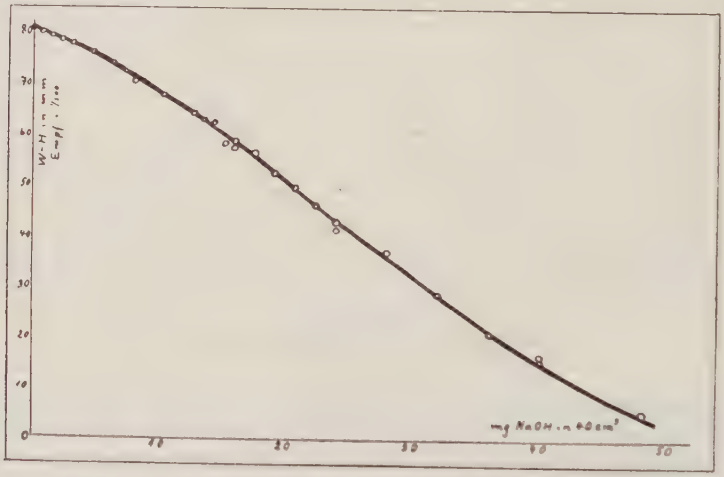

Abbildung 16

Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Zugabe von Natriumhydroxyd in mg

Zusammenfassung.

I. Für exakte quantitative Bestimmungen nach der polarographischen Methode ist die Beachtung der Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Temperatur von erheblicher Bedeutung. Der Einfluß der Versuchstemperatur auf die Ergebnisse läßt sich am leichtesten in der Weise eliminieren, daß man den Temperaturkoeffizienten empirisch bestimmt und mittels desselben die bei einer auf Hundertstelgrade bestimmten Versuchstemperatur erhaltenen Ergebnisse auf eine Normaltemperatur (z. B. auf 20° C) umrechnet.

II. Für die Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Tropfgeschwindigkeit ergab sich in dem untersuchten Gebiet eine lineare Funktion. Auf Grund derselben ist es leicht möglich, Versuchsergebnisse, die bei verschiedener Tropfgeschwindigkeit erhalten worden sind, aufeinander zu beziehen. Praktisch

wird man jedoch anstreben, immer mit der gleichen Tropfgeschwindigkeit zu arbeiten.

III. Es wird eine Methode beschrieben, welche die polarographische Bestimmung von Aluminium in Lösungen mit einer Genauigkeit gestattet, die über diejenige hinausgeht, wie sie im allgemeinen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung dieses Stoffes durch Fällung desselben aus Lösungen und Glühen als Oxyd sich erreichen läßt.

IV. Die Erzielung der angegebenen Genauigkeit setzt einige Übung voraus. Dies bezieht sich jedoch weniger auf die Gewöhnung an die exakte Beobachtung der in dieser Arbeit als für die Genauigkeit der Bestimmung für wesentlich erkannten Versuchsbedingungen, als auf die richtige Auswertung der Polarogramme. Für diese ist es wesentlich, daß sie in einer Weise vorgenommen wird, die es gestattet, bei der Auswertung sämtlicher Kurven immer in genau der gleichen Weise zu verfahren.

V. Die Abhängigkeit der Höhe und der Gestalt der Aluminiumwelle von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, die bisher nur in saurem Gebiet bis zu einem p_H von 3,6 bekannt war, wurde in das Gebiet höherer p_H-Werte hinein, und zwar bis zu einem $p_H = 9{,}5$ verfolgt. Hierbei ergab sich, daß es aussichtsvoll ist, die Möglichkeit exakter polarographischer Bestimmungen des Aluminiums aus Lösungen mit höheren p_H-Werten, als sie bisher angewandt wurden, zu prüfen. Es zeigte sich, daß vor allem in einem Gebiet zwischen $p_H = 4{,}45$ und 4,55 Polarogramme erhalten werden, deren Auswertung, da die Überlagerung der Aluminiumwelle durch die Wasserstoffwelle in Fortfall kommt, leichter vorzunehmen ist als die der im stärker sauren Gebiet erhaltenen Polarogramme.

VI. Da es sich zeigte, daß die Aluminiumionenkonzentration auf polarographischem Wege durch die Anwesenheit von Aluminiumoxydhydrat in der Lösung nicht gestört wird, ergibt sich die Anwendungsmöglichkeit der polarographischen Methode auf das Studium der Fällungsbedingungen und der Bestimmung von Löslichkeitsprodukten.

LEBENSLAUF.

Ich, Rudolf Evers, wurde am 1. Mai 1911 als Sohn des Volksschullehrers Rudolf Evers zu Hamburg geboren. Ich besuchte nach Absolvierung der Vorschule zunächst das ehemalige Skagerrak-Realgymnasium bis zur Untersekunda und ging dann über in die Hindenburg-Oberrealschule, wo ich Michaelis 1930 das Abitur bestand. Das erste Semester studierte ich Landwirtschaft in Berlin. Ich wechselte darauf das Studienfach und studiere seit 1931 Chemie. Ein Semester führte mich nach Jena. Seit 1932 studiere ich an der Hansischen Universität und bestand hier 1934 das erste Verbandsexamen. Danach meldete ich mich freiwillig zum Arbeitsdienst und bald darauf als Freiwilliger zum aktiven Heeresdienst bei der Marine, wo ich im Oktober 1936 als R.O.A. entlassen wurde. Ich setzte in Hamburg mein Studium fort und bestand 1937 das zweite Verbandsexamen. Seit Juni 1937 beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Arbeit.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten: Harteck, Heitz, Irmscher, Jantzen, Kister, Koch, Rabe, Remy, Schlubach, Rose, Schmalfuß, Winkler.